

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-166353

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月22日

G 03 G 5/08

105

7381-2H

C 23 C 16/30

6554-4K

16/50

6554-4K

H 01 L 31/08

A-6851-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全19頁)

⑭ 発明の名称 超薄膜積層構造層を有する光受容部材及びその製造装置

⑮ 特 願 昭61-8772

⑯ 出 願 昭61(1986)1月18日

⑰ 発 明 者	齊 藤 恵 志	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑰ 発 明 者	藤 岡 靖	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑰ 発 明 者	青 池 達 行	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 出 願 人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑲ 代 理 人	弁理士 荻上 豊規		

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

超薄膜積層構造層を有する光受容部材及びその製造装置

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 支持体上に、少くともシリコン原子と、伝導性を制御する物質と、酸素原子、炭素原子及び窒素原子の中から選ばれる少なくとも一種とを含有する非単結晶質材料で構成される電荷注入阻止層と、シリコン原子を母体とする非晶質材料で構成される感光層とを少くとも有する光受容部材であつて、前記電荷注入阻止層が、構成原子の中の少くとも二種が交互に超薄膜を成して複数回積層されて構成されていることを特徴とする光受容部材。

(2) 周囲が上壁、電極としても機能する側壁及び底壁で一体的に密封包囲されて内部に空間を形成し、該空間の中心部に電極としても機能する円筒形支持体を保持する回転保持手段を有し、包囲内面と前記円筒形支持体の表面との間で形

成される反応空間を有し、該反応空間は前記側壁に端固定されて前記回転保持手段の中心軸に向けて延び該空間を縦断する仕切り板により分画されて形成された複数の反応域を有し、前記複数の反応域にはそれぞれ原料ガス供給管が配管されると共に排気手段が設けられていることを特徴とする、下記の光受容部材の製造装置。

・支持体上に、少くともシリコン原子と、伝導性を制御する物質と、酸素原子、炭素原子及び窒素原子の中から選ばれる少なくとも一種とを含有する非単結晶質材料で構成される電荷注入阻止層と、シリコン原子を母体とする非晶質材料で構成される感光層とを少くとも有する光受容部材であつて、前記電荷注入阻止層が、構成原子の中の少くとも二種が交互に超薄膜を成して複数回積層されて構成されていることを特徴とする光受容部材。・

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(発 明 の 属 す る 技 術 分 野)

本発明は、電子写真用感光体等に用いられる

光受容部材、特に改善された電荷注入阻止層を有する光受容部材、および該光受容部材を製造するのに適したプラズマCVD法による堆積膜形成装置に関する。

〔従来技術の説明〕

従来、電子写真用感光体等に用いられる光受容部材としては、その光感度領域の整合性が他の種類の光受容部材と比べて優れているのに加えて、ピッカーズ硬度が高く、公害の問題が少ない等の点から、例えば特開昭54-86341号公報や特開昭56-83746号公報にみられるようなシリコン原子を母体とする非晶質材料、いわゆるアモルファスシリコン(以後、「a-Si」と表記する。)から成る光受容部材が注目されている。

ところでこうした光受容部材は、支持体上にa-Siで構成される感光層を有するものであるところ、該感光層が帯電処理を受けた際に、支持体側から感光層中に電子が注入されるのを阻止する目的で支持体と感光層との間に電荷注入

問題が存在する。即ち、この方法によれば、支持体と前記膜との密着性が向上し、そして前記膜のバンドギャップが拡大されるという効果が期待できるものの、禁制帯中に欠陥準位を作ってしまう問題がある。この欠陥準位の生起は、Non-Si膜に、p型半導体またはn型半導体にするためのp型不純物またはn型不純物のドーピングを阻害するため、それら不純物の満足のゆくドーピングが困難になるという問題がある。

そしてこの問題を解決するについて、Non-Si膜中へのドーピング処理のために供給するp型不純物またはn型不純物の量を多くすることが行われている。しかし、この方法においても、供給されるそれら不純物は、全量がドーパントとして作用しないことから、それら不純物の反応系への供給量を絶えず監視して調節しないかぎり、欠陥準位の生起をもたらしところとなってしまうという問題が存在する。

また、上述の類の光受容部は、いずれにしろ

阻止層を設けることが知られている。そして、該電荷注入阻止層について、a-Si、多結晶質シリコン(以後、「poly-Si」と表記する)又は両者を含むいわゆる非単結晶シリコン(以後、「Non-Si」と呼称する(尚、微結晶質シリコンと通称されるものは、a-Siに分類される。))に、p型不純物またはn型不純物のドーピングされたものを使用することが提案されている。

ところが、p型不純物またはn型不純物をドーピングさせたNon-Si膜は、機能的には満足はされるものの、支持体との密着性が悪く、支持体から剝離し易いという問題を有し、その膜がpoly-Siである場合にはその問題はさらに顕著である。

この問題を解決する策として、p型不純物又はn型不純物をドーピングさせたNon-Si膜に、更に酸素原子、炭素原子及び窒素原子の中の一様またはそれ以上を含有せしめることが提案されている。

しかしながら、この方法によつても依然

所謂多層構成のものであつて、その製造には一般にプラズマCVD法による堆積膜形成装置が至適なものとして採用されている。そして所望のそうした光受容部材を製造するに当つては、一般には各々の層毎に至適な成膜条件を設定し、その条件に従つて層形成操作を各別に行われている。したがつて従来のプラズマCVD法による装置によつては、上述の電荷注入阻止層に係る問題の解決は、当該層の形成工程の操作に問題解決の条件を設定し、その条件に従つて当該層の成膜操作を実施することにより行われることから、それに引き続く層形成の操作を更に複雑にしてしまい、所望の多層構成の光受容部材の効率的に生産するとなると装置自体の改良が要求されるところである。

〔発明の目的〕

本発明は、構成層の中の電荷注入阻止層に係る上述の問題を解決して所望機能を奏するものにした改善された多層構成の、電子写真用の感光体等に用いられる、光受容部材と、その効率

的量産に適した装置を提供することを主たる目的とするものである。

本発明の他の目的は、欠陥準位を有さずしてn型不純物又はp型不純物が所望状態にドーピングされていて改善された電荷注入阻止機能を奏する電荷注入阻止層を有する光受容部材を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、残留電位の問題がほとんどなく、画像欠陥の問題がなくして、改善された電氣的耐圧性を有する電子写真用光受容部材を提供することにある。

本発明の別の目的は、前述の光受容部材の生産性を向上せしめると共に、その効率的量産を可能にする改良されたプラズマCVD法による堆積膜形成装置を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明者らは、従来の、電荷注入阻止層を有する電子写真用感光体等に用いられる光受容部材及びその製造装置について、前述の諸問題を解決して上述の本発明の目的を達成すべく鋭意

は容易には達成できない。即ち、各層毎に原料ガスの種類が異なるだけでなしに、その流量についても異なり、したがって原料ガスの種類と流量を頻繁に変化させねばならないが、従来装置ではこのところの対応は困難である。

従来のプラズマCVD法による装置については、別の問題として、成膜室に異なる組成の原料ガスが交互に導入されるところ、不必要なガスが成膜室に残留することが許されなく、したがって一成膜操作が終了する毎に残留ガスを完全に排気する必要があつて、そのために余分の時間が費され、所望の成膜効率を達成できないと同時に製造される膜質に時として悪影響が生じるという問題がある。

本発明者らは、こうした問題を解決すべく研究を重ねた結果次の知見を得た。即ち、プラズマCVD法による堆積膜形成装置の反応容器を、仕切板により隔絶仕切りして複数の成膜室を形成し、それぞれの成膜室に相応の成膜用原料ガスを導入し、各成膜室にプラズマを生起せしめ、

研究を重ねた結果、先づ前記光受容部材について、その電荷注入阻止層として、構成原子の一部が少くとも2種の超薄膜層を成して多数回積層されてなるもので構成されたものを使用した場合電荷注入阻止層についての前述の諸問題を解決できる知見を得た。そして、次に、従来のプラズマCVD法による堆積膜形成装置を用いて前記知見に則つて、電荷注入阻止層の構成原子の一部について少くとも2種の超薄膜にしてそれらを多数回積層せしめて該電荷注入阻止層を形成するについては、克服を要する問題のあることが判明した。

即ち、従来のプラズマCVD法による装置は、反応容器の成膜室は要するに一つであることから、その成膜室に導入する原料ガスは、各超薄膜を形成する毎に、所定のものに交換しなくてはならないところ、形成する層(膜)はいずれにしろ超薄膜であつてその層厚は極めて薄いことから、原料ガスの交換のタイミング、操作が重要であるが、従来装置によつてはこのところ

そこにあつて円筒状基体を回転せしめ、各個の成膜室即ちプラズマ領域を該円筒状基体の表面が通過するようにしたところ、所望の超薄膜の多数回積層が効率よく行えて、所望の電荷注入阻止層を有する光受容部材が効率よく製造でき、この装置によれば従来装置におけるような前述の問題が全くなく、且つ前記光受容部材を、成膜工程において従来装置におけるような原料ガス交換、排気等のために成膜操作を中断することなくして連続操作して製造でき、しかもその量産を可能にするという知見を得た。

本発明は、上述の実験的に確認された知見に基いて完成せしめたものであり、支持体に極めてよく密着して剝離することがなくして所望機能を安定して奏する特定構造の電荷注入阻止層を有し、全体として安定した所望特性を発揮する光受容部材と、成膜操作を原料ガス交換、排気等のために中断する機会を必要としない前記光受容部材の量産を可能にする装置を提供する

ものである。

以下、図示の実施例により本発明の内容を説明する。なお、光受容部材についての図示の例は電子写真用のものであるが、本発明はこれにより限定されるものではない。

第1(W)乃至(K)図は、本発明の電子写真用の光受容部材の層構成の典型的な例を、模式的に示した図である。

第1(W)図に示す例は、支持体101上に、電荷注入阻止層102、感光層103及び表面層104をこの順に有するものである。

本発明に用いる支持体101は、導電性のものであつても、また電気絶縁性のものであつてもよい。導電性支持体としては、例えば、NiCr、ステンレス、Al、Cr、Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb等の金属又はこれ等の合金が挙げられる。

電気絶縁性支持体としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロース、アセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、

場合には、支持体としての機能が充分発揮される範囲内で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、支持体の製造上及び取扱上、機械的強度等の点から、通常は、 10μ 以上とされる。

本発明の光受容部材の感光層103は、シリコン原子を母体とする非晶質材料、特にシリコン原子を母体とし、水素原子(H)又はハロゲン原子(X)の少なくともいずれか一方を含有するアモルファス材料、いわゆる水素化アモルファスシリコン、ハロゲン化アモルファスシリコン、あるいはハロゲン含有水素化アモルファスシリコン(以下これらの総称的表記として「a-Si(H, X)」と表記する。)で構成される層であつて、該ハロゲン原子(X)としては、具体的にはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、特にフッ素、塩素を好適なものとして挙げることができる。そして感光層103中に含有せしめる水素原子(H)の量又はハロゲン原子(X)の量、あるいは水素原子とハロゲン原子の量の和(H+X)

ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミック、紙等が挙げられる。これ等の電気絶縁性支持体は、好適には少なくともその一方の表面を導電処理し、該導電処理された表面側に光受容層を設けるのが望ましい。

例えば、ガラスであれば、その表面に、NiCr、Al、Cr、Mo、Au、Ir、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pd、 In_2O_3 、 SnO_2 、ITO($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$)等から成る薄膜を設けることによつて導電性を付与し、或いはポリエステルフィルム等の合成樹脂フィルムであれば、NiCr、Al、Ag、Pb、Zn、Ni、Au、Cr、Mo、Ir、Nb、Ta、V、Ti、Pt等の金属の薄膜を真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等でその表面に設け、又は前記金属でその表面をラミネート処理して、その表面に導電性を付与する。支持体の形状は無端ベルト状又は円筒状とし、その厚さは、所望通りの光受容部材を形成しうる様に適宜決定するが、光受容部材として可撓性が要求される

は、好ましくは1~40-atomic%、より好ましくは5~30 atomic%とするのが望ましい。

また、本発明の光受容部材において、感光層の層厚は、本発明の目的を効率的に達成するには重要な要因の1つであつて、光受容部材に所望の特性が与えられるように、光受容部材の設計の際には充分な注意を払う必要があり、通常は3~100 μ とするが、好ましくは5~80 μ 、より好ましくは7~50 μ とする。

本発明の光受容部材は、前記支持体101と前記感光層103との間に、電荷注入阻止層102を有するものであり、該電荷注入阻止層102は、少なくとも構成原子の一部が異なる超薄膜を、少なくとも2種類以上複数回積層してなる超薄膜積層構造を有する層である。即ち、電荷注入阻止効果を奏するp型不純物又はn型不純物を含有するNon-Si(H, X)(以後、「Non-SiM(H, X)」と表記する。(但し、Mはp型不純物又はn型不純物を表わす。))で構成される超薄膜層と、支持体との密着効果等を奏する酸

炭素原子、炭素原子及び窒素原子の中から選ばれ、少なくとも一種を含有する $\text{Non-SiM}(\text{H}, \text{X})$ (以後、「 $\text{Non-SiM}(\text{O}, \text{C}, \text{N})(\text{H}, \text{X})$ 」と表記する。) で構成される超薄膜層とを、交互に複数回積層してなるものである。

上述の p 型不純物としては、周期律表第 III 族に属する原子 (以後、単に「第 III 族原子」と表記する。)、具体的には、B (硼素)、Al (アルミニウム)、Ga (ガリウム)、In (インジウム)、Tl (タリウム) 等を用いることができるが、特に好ましいものは、B、Ga である。また n 型不純物としては周期律表第 V 族に属する原子 (以後、単に「第 V 族原子」と表記する。)、具体的には、P (磷)、As (砒素)、Sb (アンチモン)、Bi (ビスマス) 等を用いることができるが、特に好ましいものは、P、As である。電荷注入阻止層 102 中に含有せしめる第 III 族原子又は第 V 族原子の量は、 $30 \sim 5 \times 10^4$ atomic ppm、好ましくは $50 \sim 1 \times 10^4$ atomic ppm、最適には $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3$ atomic ppm とするこ

うな方法により適宜形成される。

その 1 つの方法は、基体温度を高温、具体的には $400 \sim 450^\circ\text{C}$ に設定し、該基体上にプラズマ CVD 法により膜を堆積せしめる方法である。

他の方法は、基体表面に先ずアモルファス状の膜を形成、即ち、基体温度を約 250°C にした基体上にプラズマ CVD 法により膜を形成し、該アモルファス状の膜をアニーリング処理することにより poly 化する方法である。該アニーリング処理は、基体を $400 \sim 450^\circ\text{C}$ に約 20 分間加熱するか、あるいは、レーザー光を約 20 分間照射することにより行なわれる。

なお皆うまでもないが、こうした $\text{poly-SiM}(\text{O}, \text{C}, \text{N})(\text{H}, \text{X})$ で構成される電荷注入阻止層 102 上には、通常のプラズマ CVD 法 (基体温度約 250°C) により $\text{a-Si}(\text{H}, \text{X})$ で構成される感光層 103 が形成される。

本発明においては、 $\text{Non-SiM}(\text{O}, \text{C}, \text{N})(\text{H}, \text{X})$ で構成される電荷注入阻止層を前述のごとき超薄膜積層構造層とすることが必要とさ

とが望ましい。

また電荷注入阻止層 102 中に含有せしめる炭素原子、炭素原子及び窒素原子の中から選ばれ、少なくとも 1 種の量は、 $0.001 \sim 50$ atomic %、好ましくは $0.002 \sim 40$ atomic %、最適には $0.003 \sim 30$ atomic % とするのが望ましい。

本発明の光受容部材の電荷注入阻止層 102 の層厚は、 $300 \text{ \AA} \sim 10 \mu$ 、好ましくは $400 \text{ \AA} \sim 8 \mu$ 、最適には $500 \text{ \AA} \sim 5 \mu$ とするのが望ましい。

また、該電荷注入阻止層 102 を構成する超薄膜各層の層厚は、 $10 \sim 150 \text{ \AA}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ \AA}$ 、最適には $15 \sim 80 \text{ \AA}$ とするのが望ましい。

ところで、本発明の光受容部材における電荷注入阻止層 102 は、上述のごとき超薄膜積層構造を有する $\text{Non-SiM}(\text{O}, \text{C}, \text{N})(\text{H}, \text{X})$ 、即ち $\text{a-SiM}(\text{O}, \text{C}, \text{N})(\text{H}, \text{X})$ 又は $\text{poly-SiM}(\text{O}, \text{C}, \text{N})(\text{H}, \text{X})$ で構成されるものであるが、後者の $\text{poly-SiM}(\text{O}, \text{C}, \text{N})(\text{H}, \text{X})$ で構成される層は、種々の方法、例えば以下に記載するよ

れるが、電荷注入阻止層 102 上に形成される前述の感光層 103 についても超薄膜積層構造層とすることができる。

即ち、 $\text{a-Si}(\text{H}, \text{X})$ で構成される感光層 103 中には、感光層の伝導性を制御する効果を奏する第 III 族原子又は第 V 族原子を含有せしめ、感光層の光感度を向上せしめることができる。また、感光層の膜品質を向上せしめるとともに、感光層の高抵抗化をはかる目的で、炭素原子、炭素原子及び窒素原子の中から選ばれ、少なくとも一種を含有せしめることができる。

$\text{a-Si}(\text{H}, \text{X})$ で構成される感光層中に、こうしたその他の構成原子を含有せしめる場合、構成原子の少なくとも一部が異なる超薄膜を少なくとも 2 種類以上複数回積層した超薄膜積層構造とすることにより、バンドギャップを調整することができる。

このところについて第 4 (A)、(B) 図を用いて説明する。

第 4 (A)、(B) 図はエネルギーバンドの説明

図であり、図中、 E_F はフェルミエネルギー、 E_c は伝導帯端エネルギー、 E_v は価電子帯端エネルギー、 E_g はバンドギャップを表わしている。

第4(A)図は、バンドギャップの異なる二種の超薄膜を積層した場合を説明する図である。即ち、 $a-Si(H, X)$ 中に窒素原子、炭素原子及び酸素原子の中から選ばれる少なくとも一種を含有せしめた場合には、 $a-Si(H, X)$ よりもバンドギャップが拡大することを本発明者らは事実として確認しているところ、更に次のところも確認した。例えば該 $a-Si(H, X)$ で構成される超薄膜と $a-Si(O, C, N)(H, X)$ で構成される超薄膜のように、バンドギャップの異なる超薄膜を積層すると、狭いバンドギャップを有する超薄膜で、量子効果により、図中破線で示すが如き、サブバンドが形成される。該サブバンドは、伝導帯及び価電子帯の端部よりもエネルギー的に高い位置に形成され、その結果、超薄膜を積層した感光層のバンドギャップは、狭いバンドギャップを有する層のバン

ドギャップよりも広がることとなる。そして、第4(B)図は、p型不純物を含有する $a-Si(H, X)$ で構成される超薄膜層(以後「p型超薄膜層」と称する。)と、n型不純物を含有する $a-Si(H, X)$ で構成される超薄膜層(以後「n型超薄膜層」と称する。)とを交互に積層した場合を説明する図である。この場合には、伝導帯側では、p型超薄膜層では含まれたn型超薄膜層で、量子効果により伝導帯端エネルギー E_c よりも高いエネルギー側にサブバンドが形成される。また同様に、価電子帯側では、p型超薄膜層において低電子帯端エネルギー E_v よりも高いエネルギー側に量子効果によるサブバンドが形成される。それぞれのサブバンドは、伝導帯側ではp型超薄膜層へ、また価電子帯側ではn型超薄膜層へしみだしが生じる。その結果、光吸収は、伝導帯のサブバンドと、価電子帯のしみだしたサブバンドの間で生じるため、p型超薄膜層とn型超薄膜層とを積層した感光層のバンドギャップは、それぞれp型超薄膜層及びn型超薄膜層固有の

バンドギャップよりも狭くなることとなる。

以上のことから具体的には感光層103を、例えば、 $a-Si(H, X)$ で構成される超薄膜層と $a-SiM(H, X)$ で構成される超薄膜層とを交互に複数回積層した超薄膜積層構造層、又は、 $a-Si(H, X)$ で構成される超薄膜層と $a-Si(O, C, N)(H, X)$ で構成される超薄膜構造層とを交互に複数回積層した超薄膜積層構造層、あるいは、 $a-SiM(H, X)$ で構成される超薄膜層と $a-Si(O, C, N)(H, X)$ で構成される超薄膜層とを交互に複数回積層した超薄膜積層構造層とすることができる。

本発明の光受容部材における感光層103上には、表面層104が設けられる。該表面層は、窒素原子、炭素原子及び酸素原子の中から選ばれる少なくとも一種を含有する $a-Si(H, X)$ [以後、「 $a-Si(O, C, N)(H, X)$ 」と表記する。]又は窒素原子及び酸素原子を母体とする非晶質材料[以後、「 $a-BN(H, X)$ 」と表記する。]、あるいは、炭素原子を母体とする非晶質材料

[以後、「 $a-C(H, X)$ 」と表記する。]で構成される。

本発明の光受容部材に表面層104を設ける目的は、耐湿性、連続繰り返し使用特性、電気的耐圧性、使用環境特性、および耐久性等を向上せしめることにある。

特に、表面層として $a-Si(O, C, N)(H, X)$ で構成される層を用いた場合には、表面層と感光層を構成するアモルファス材料の各々が、シリコン原子という共通した構成原子を有しているので、表面層104と感光層103との界面において化学的安定性が確保できる。

こうした $a-Si(O, C, N)(H, X)$ で構成される表面層とする場合、表面層中に含有せしめる窒素原子、炭素原子又は酸素原子の量の増加に伴って、前述の諸特性は向上するが、多すぎると膜品質が低下し、電気的および機械的特性も低下する。こうしたことから、これらの原子の量は、0.001~90 atomic %、好ましくは1~90 atomic %、最適には10~80 atomic %

とするのが望ましい。

また、本発明の光受容部材において、表面層104の層厚も本発明の目的を効率的に達成するために重要な要因の1つであり、所望の目的に応じて適宜決定されるものであるが、表面層に含有せしめる構成原子の量、あるいは表面層に要求される特性に応じて相互的かつ有機的関連性の下に決定する必要がある。更に生産性や量産性も加味した経済性の点においても考慮する必要がある。こうしたことから、本発明の光受容部材の表面層の層厚は $3 \times 10^{-3} \sim 30 \mu$ 、より好ましくは $4 \times 10^{-3} \sim 20 \mu$ 、特に好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 10 \mu$ とする。

第1(B)図に示す例では、前述の第1(A)図に示す電荷注入阻止層103に、更にゲルマニウム原子又はスズ原子の少なくとも一方を含有せしめ、該電荷注入阻止層103に長波長吸収層としての機能を兼ねそなえさせた例である。即ち、支持体101と感光層103との間に設けられる層105は、p型不純物又はn型不純物、および酸

-Si(H,X)で構成される超薄膜構造層のいずれか一方あるいは両方に、ゲルマニウム原子又はスズ原子の少なくとも一方を含有せしめ、これらの層を交互に多数回積層すればよい。

長波長側の光を吸収するために含有せしめるゲルマニウム原子又はスズ原子の量は、 $1 \sim 9.5 \times 10^3$ atomic ppm、好ましくは $1 \times 10^2 \sim 9 \times 10^3$ atomic ppm、最悪には $5 \times 10^2 \sim 8 \times 10^3$ atomic ppmとするのが望ましい。

第1(B)図に示す例における、感光層103及び表面層104は、前述の第1(A)図におけるものと同じである。

最後に、第1(C)図に示す例は、長波長吸収機能を有する層106と、電荷注入阻止機能を有する層102とを別々の層として、支持体101上にこの順に設け、更にその上に感光層103及び表面層104を設けたものである。該例においては、層106は、ゲルマニウム原子又はスズ原子の少なくとも一方を含有するNon-Si(H,X)〔以後、「Non-Si(Ge,Sn)(H,X)」と表記す

素原子、炭素原子及び窒素原子の中から選ばれる少なくとも一種と、更にゲルマニウム原子又はスズ原子の少なくとも一方を含有するNon-Si(H,X)〔以後、「Non-Si(Ge,Sn)M(O,C,N)(H,X)」と表記する。〕で構成されている。該層105にゲルマニウム原子又はスズ原子を含有せしめることにより、半導体レーザ等の長波長の光源を使用した場合において、感光層103では殆んど吸収しきれない長波長側の光を、該層105で実質的に完全に吸収することができるようになり、このことにより支持体101表面からの反射によつて生じる干渉を防止することができるものである。

ゲルマニウム原子又はスズ原子の少なくとも一方を含有する、超薄膜積層構造を有する電荷注入阻止層を得るためには、p型不純物又はn型不純物を含有するNon-Si(H,X)で構成される超薄膜構造層、および酸素原子、炭素原子及び窒素原子の中から選ばれる少なくとも一種とp型不純物又はn型不純物とを含有するNon

で構成されており、その他の層、即ち電荷注入阻止層102、感光層103及び表面層104は第1(A)図に示す場合と同様のものである。

かくなる層構成を有する本発明の光受容部材は、電荷注入阻止層が、p型不純物又はn型不純物を含有するNon-Si(H,X)で構成される超薄膜構造層と、p型不純物又はn型不純物を含有するNon-Si(O,C,N)(H,X)で構成される超薄膜構造層とを、交互に多数回積層して得られる層で構成されているため、従来のごとき、p型不純物又はn型不純物と、酸素原子、炭素原子及び窒素原子の中から選ばれる少なくとも一種との両方を含有せしめる場合に生ずるところのドーピング効果の低下及び欠陥単位形成という不都合がすべて解消されるものである。

次に、本発明の超薄膜積層構造層を有する光受容部材を製造するのに適した、プラズマCVD法による堆積膜形成装置について、図面により詳しく説明するが、本発明はこれらによつて限定されるものではない。

第2図は、本発明のプラズマCVD法による堆

積膜形成装置の典型例を模式的に示す図であつて、第2 (A) 図は装置全体の縦断面略図、第2 (B) 図は装置全体の横断面略図である。

第2 図において、201 は、表面にシリコン原子を母体とするアモルファス膜を形成するための、アルミニウム製支持体ドラムである。(以下、単に「ドラム」と称す。)ドラム201 は回転駆動機構202 によつて中心軸を軸として回転するようになつており、ドラム201 の内部には、加熱用ヒーター203 を配置する。該加熱用ヒーター203 は、成膜前にドラムを所定温度に加熱したり、成膜中にドラムを所定温度に保持したり、あるいは成膜後にアニール処理するのに用いる。

204 は、カソード電極であり、アノード電極であるドラム201 と同軸型の対向電極をなしている。205 は高周波電源で、カソード電極204 に高周波電力を供給し、アースされているアノード電極であるドラム201 との間で放電を生起せしめるものである。206, 207 は碍子であり、

アノード電極201 とカソード電極204 を絶縁している。

カソード電極204 と碍子206, 207 で形成される気密性反応室内は、排気バルブ209, 210 を介して排気装置208 により排気される。211, 212 は排気バルブ209, 210 の直前に設けられた真空計である。

ドラム201 とカソード電極204 との間の放電空間は、原料ガスを通さない絶縁体で構成された2枚の仕切板213, 214 によつて2つの領域に仕切られており、該仕切板213, 214 はカソード電極204 と接しているが、ドラム201 とは0.5 ~ 数mmのわずかな間隔を保っている。

仕切板213, 214 によつて形成された2つの領域には、夫々、多数の原料ガス噴出孔を有する原料ガス供給管215, 216 により、原料ガスが供給されるようにされており、該原料ガス供給管215, 216 の他端は、原料ガスポンペ217 ~ 225, 227 ~ 235 に連通している。原料ガスポンペ217 ~ 225, 227 ~ 235 には夫々原料ガ

スが密封されており、例えばガスポンペ217, 227 には SiH_4 ガス、ガスポンペ218, 228 には H_2 ガス、ガスポンペ219, 229 には CH_4 ガス、ガスポンペ220, 230 には GeH_4 ガス、ガスポンペ221, 231 には N_2 ボンペ、ガスポンペ222, 232 には NO ガス、ガスポンペ223, 233 には B_2H_6 ガス、ガスポンペ224, 234 には PH_3 ガス、ガスポンペ225, 235 には SiF_4 ガスが夫々密封されている。ガスポンペ217 ~ 225, 227 ~ 235 には夫々バルブ217a ~ 225a, 227a ~ 235a が設けられており、ガス圧力レギュレーター217b ~ 225b, 227b ~ 235b、流入バルブ217c ~ 225c, 227c ~ 235c、マスフロコントローラー217d ~ 225d, 227d ~ 235d、及び流出バルブ217e ~ 225e, 227e ~ 235e を介して夫々原料ガス供給管215, 216 に原料ガスを供給するようにされている。

かかる構成の本発明のプラズマCVD装置の操作について、その概略を以下に記載する。

ガスポンペ217 ~ 225, 227 ~ 235 のバルブ

217a ~ 225a, 227a ~ 235a が閉じていることを確認し、さらに流入バルブ217c ~ 225c, 227c ~ 235c 及び流出バルブ217e ~ 225e, 227e ~ 235e が開いていることを確認し、排気バルブ209, 210 を開いて反応室及び各原料ガス供給用配管内を真空排気し、真空計211, 212 が約 5×10^{-6} torr になつた時点で流出バルブ217e ~ 225e, 227e ~ 235e を閉じる。

次にドラム201 を加熱ヒーター203 で50 ~ 400°C の所定温度になるまで加熱する。

続いて、ガスポンペ217, 227 より SiH_4 ガス、同218, 227 より H_2 ガス、同219, 229 より CH_4 ガス、同220, 230 より GeH_4 ガス、同221, 231 より N_2 ガス、同222, 232 より NO ガス、同223, 233 より H_2 ガスで3000ppm に希釈された B_2H_6 ガス(以下「 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ ガス」と表記する。)、同224, 234 より、 H_2 ガスで3000ppm に希釈された PH_3 ガス(以下「 PH_3/H_2 ガス」と表記する。)、同225, 235 より SiF_4 ガスを、各々バルブ217a ~ 225a, 227a

～235aを開き、圧力レギュレータ217b～225b, 227b～235bにより $2.8g/cm^2$ に調整した後、流入バルブ217c～225c, 227c～235cを徐々に開いてマスフローコントローラ217d～225d, 227d～235d内に夫々流入させる。引きつづき、膜の形成に必要な原料ガスの流出バルブを徐々に開けて、夫々のガスを2つの仕切板213, 214により仕切られたドラム201とカソード電極204の間に形成された領域A, Bに、原料ガス導入管215, 216より流入させる。このとき、各領域における原料ガスの流量が所定の値になるようにマスフローコントローラ217d～225d, 227d～235dを設定するとともに、仕切板213, 214とドラム201の間のわずかな隙間から夫々の領域に導入された原料ガスが混ざり合うことを防止するため、領域A, Bのガス圧が等しく所望の値になるように、真空計211, 212を見ながら排気バルブ209, 210の開口を調整する。そして、ドラム201の温度が所定の温度に設定されていること

り、ドラム201とカソード電極204の間の空間は領域Aと領域Bとに仕切られる。

ここで領域A, Bにおけるドラム表面の成膜速度を夫々、 $a(\text{\AA}/\text{秒})$ 、 $b(\text{\AA}/\text{秒})$ 、領域A, Bにおけるドラムの中心と仕切板213, 214のつくる角度を夫々、 $360x(\text{度})$ 、 $360(1-x)(\text{度})$ (但し、 $0 < x < 1$)、ドラムの回転数を y (回転/秒)とすると、2つの領域A, Bで交互に形成される層の層厚 $A(\text{\AA})$ 、 $B(\text{\AA})$ は、次式：

$$A = a \times x \times \frac{1}{y}$$

$$B = b \times (1-x) \times \frac{1}{y}$$

で表わされる。該2つの式から、次式：

$$x = \frac{Ab}{aB + Ab}$$

$$y = \frac{ab}{aB + Ab}$$

が導かれる。

すなわち、成膜操作を開始する以前に仕切板の角度を、領域A側が $\frac{360Ab}{aB + Ab}(\text{度})$ になるよう

を確認し、ドラムを回転させた後、高周波電源205によりカソード電極204に高周波電力を供給し、ドラム201とカソード電極204との間にグロー放電を生起せしめ、領域Aと領域Bとで異なるプラズマ状態を形成する。

ヒーター203により $50 \sim 400^\circ\text{C}$ の所定の温度に加熱されたドラム201の表面は、中心軸を軸として回転し、領域Aと領域Bを交互に通過し、これによつてドラム表面にA層とB層が交互に積層されることとなる。

A層及びB層の厚さは、ドラムの回転速度を上げることと薄く、下げることで厚くし、又、A層とB層の厚さの比は、仕切板213, 214の位置を変えることにより各領域A, Bの通過時間の比を変え、制御することができる。

第2(C)図は、各層の厚さを所望の値にするためのドラムの回転速度と仕切板の位置について説明するための、部分拡大図である。図中、201はドラム、204はカソード電極、213, 214は仕切板であり、該仕切板213, 214によ

り仕切板213, 214を固定し、成膜操作中においてドラムの回転数を $\frac{ab}{aB + Ab}$ (回転/秒)に設定すればよいことがわかる。

ドラム表面に形成された膜の膜厚が所定の値になつたところで高周波電源を止めて放電を中止し、流出バルブ217e～225e, 227e～235eを閉じる。

以上の操作により超薄膜積層構造層の形成を行なうが、超薄膜積層構造層以外の層を形成するには、領域A, Bに、同じ混合比の混合ガスを各領域の体積比に比例した流量だけ流入して上述と同様の操作を行なえばよい。この際、夫々の層を形成する際に必要な原料ガスの流出バルブ以外の流出バルブを全て閉じることはいうまでもなく、また、夫々の層を形成する際、前層の形成に使用した原料ガスが反応室内、及び流出バルブから反応室内に至るガス配管内に残留することを避けるために、流出バルブを閉じて、排気バルブ209, 210を全開にして系内を一旦高真空に排気する操作を必要に応じて行な

う。

第3図に示す他の実施例装置は、第2図に示した実施例装置の一部を変更した装置を模式的に示すものであり第3(A)図はその横断面略図、第3(B)図はその縦断面略図である。

第3図に示す実施例装置は、仕切板213, 214とドラム201の間からの原料ガスの混入を完全に防止するため、仕切板とドラムの間から排気する手段を付加したものであり、仕切板213, 214の夫々に排気口236, 237を設け、排気バルブ238, 239を介して排気装置208に連通させたものである。第3図において、図中に示す他の符号は、すべて第2図に示したものと同一ものを示している。

〔実施例〕

以下、実施例1～15により本発明についてより詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

実施例1

第2図に示した製造装置を用いて、シリンダ

一状Al基体表面に、第1表に示す層形成条件で層形成を行ない、第1(A)図に示す層構成の電子写真用光受容部材を得た。

得られた光受容部材を、帯電露光実験装置に設置して、 $\oplus 0.5$ KVで0.3秒間コロナ帯電を行ない、直ちに光像を照射した。光像の照射はタングステンランプ光源を用い、 $0.7 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ の光量を透過型のテストチャートを通して行なった。

その後直ちに \ominus 荷電性の現像剤で該光受容部材表面をカスケード現像することにより、該光受容部材表面上に良好なトナー画像を得た。次いで該トナー画像を $\oplus 0.5$ KVのコロナ帯電で転写紙上に転写したところ、解像力に優れ、階調再現性の良好な、鮮明な高濃度の画像が得られた。

第 1 表

層構成	使用ガス	流量 (SCCM)	流量比	放電電力 (W/cm ²)	層形成速度 (Å/sec)	一層の層厚 (Å)	くり返し 回数	層厚 (μ)
第1層	SiH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ =1000ppm H ₂	110 55 360	B ₂ H ₆ /SiH ₄ =500ppm	0.05	8	30	500	3.0
	SiH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ =1000ppm N ₂	110 55 220	B ₂ H ₆ /SiH ₄ =500ppm SiH ₄ /N ₂ = $\frac{1}{2}$	0.05	8	30		
第2層	SiH ₄ H ₂	350 360		0.23	23			22
第3層	SiH ₄ CH ₄	10 600	SiH ₄ /CH ₄ = $\frac{1}{60}$	0.1	2			0.5

実施例 2

層形成条件を第2表に示す条件とした以外はすべて実施例1と同様にして、第1図に示す層構成の電子写真用光受容部材を得た。

得られた光受容部材を用いて、実施例1と同様の方法でコロナ帯電、タングステンランプによる光像照射、現像、転写を行なったところ、解像力に優れ、階調再現性の良好な、鮮明な高濃度の画像が得られた。

また、この電子写真用光受容部材を用い、実施例1と同様に帯電し、波長788nmの半導体レーザーにより画像露光を行なった。そして実施例1と同様に現像、転写を行なったところ、干渉縞のない鮮明な画像が得られた。

第 2 表

層構成	使用ガス	流量 (SCCM)	流量比	放電電力 (W/cm ²)	層形成速度 (Å/sec)	一層の層厚 (Å)	くり返し 回数	層厚 (μ)
第1層	SiH ₄ GeH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ =2000ppm NO H ₂	110 50 55 8 360	B ₂ H ₆ /SiH ₄ =1000ppm GeH ₄ /SiH ₄ = $\frac{5}{11}$ SiH ₄ /NO= $\frac{11}{8}$	0.05	12			0.5
第2層	SiH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ =2000ppm H ₂	110 55 360	B ₂ H ₆ /SiH ₄ =1000ppm	0.05	8	20	750	3.0
	SiH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ =2000ppm NO H ₂	110 55 20 360	B ₂ H ₆ /SiH ₄ =1000ppm SiH ₄ /NO= $\frac{11}{2}$	0.05	8	20		
第3層	SiH ₄ H ₂	350 360		0.23	23			22
第4層	SiH ₄ CH ₄	10 600	SiH ₄ /CH ₄ = $\frac{1}{60}$	0.13	3			0.5

実施例 3 ~ 5

第1層形成時の層形成条件を第3表に示す条件とした以外はすべて実施例1と同様にして、電子写真用光受容部材を得た。

得られた夫々の光受容部材を用いて、実施例1と同様にして、画像形成を行なった(但し、実施例3においては、帯電を⊖帯電とし、⊕荷電性の現像剤を用いて現像し、⊖帯電により転写した。)ところ、解像力に優れ、階調再現性の良好な、鮮明な高濃度の画像が得られた。)

第 3 表

実施例	使用ガス	流量 (SCCM)	流量比	放電電力 (W/cm ²)	層形成速度 (Å/sec)	一層の層厚 (Å)	くり返し 回数	層厚 (μ)
3	SiH ₄ PH ₃ /H ₂ =1000ppm N ₂	110 55 220	PH ₃ /SiH ₄ =500ppm SiH ₄ /N ₂ = $\frac{1}{2}$	0.05	8.0	10	1000	30
	SiH ₄ PH ₃ /H ₂ =1000ppm H ₂	110 55 360	PH ₃ /SiH ₄ =500ppm	0.05	8.0	20		
4	SiH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ =1000ppm CH ₄	110 110 330	B ₂ H ₆ /SiH ₄ =1000ppm SiH ₄ /CH ₄ = $\frac{1}{3}$	0.05	8.0	15	750	30
	SiH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ =1000ppm H ₂	110 110 360	B ₂ H ₆ /SiH ₄ =1000ppm	0.05	8.0	25		
5	SiH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ =1000ppm NO	110 110 110	B ₂ H ₆ /SiH ₄ =1000ppm SiH ₄ /NO=1	0.05	8.0	21	789	30
	SiH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ =1000ppm H ₂	110 110 360	B ₂ H ₆ /SiH ₄ =1000ppm	0.05	8.0	17		

実施例 6 ~ 11

第2層形成時の層形成条件を第4表に示す条件とした以外はすべて実施例1と同様にして、電子写真用光受容部材を得た。

得られた夫々の光受容部材を用いて、実施例1と同様にして画像形成を行なったところ、解像力に優れ、階調再現性の良好な、鮮明な高濃度の画像が得られた。

第 4 表

実施例	使用ガス	流量 (SCCM)	流量比	放電電力 (W/cm ²)	層形成速度 (Å/sec)	一層の層厚 (Å)	くり返し 回数	層厚 (μ)
6	SiH ₄ CH ₄	20 600	$\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = \frac{1}{30}$	0.05	1.6	50	2500	25
	SiH ₄ H ₂	110 360	$\text{SiH}_4/\text{H}_2 = \frac{11}{36}$	0.05	8.0	50		
7	SiH ₄ NO	110 110	$\text{SiH}_4/\text{NO} = 1$	0.05	8.0	60	2083	25
	SiH ₄ H ₂	110 360	$\text{SiH}_4/\text{H}_2 = \frac{11}{36}$	0.05	8.0	60		
8	SiH ₄ N ₂	110 440	$\text{SiH}_4/\text{N}_2 = \frac{1}{4}$	0.05	8.0	70	1786	25
	SiF ₄ +SiH ₄ H ₂	110 360	$\text{SiF}_4/\text{SiH}_4 = \frac{1}{10}$ $(\text{SiF}_4+\text{SiH}_4)/\text{H}_2 = \frac{11}{36}$	0.05	8.0	70		

第 4 表 (つづき)

実施例	使用ガス	流量 (SCCM)	流量比	放電電力 (W/cm ²)	層形成速度 (Å/sec)	一層の層厚 (Å)	くり返し 回数	層厚 (μ)
9	SiH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ = 10ppm	110 110	B ₂ H ₆ /SiH ₄ = 10ppm	0.05	8.0	50	2700	27
	SiH ₄ CH ₄	40 600	SiH ₄ /CH ₄ = $\frac{1}{15}$	0.05	3.3	50		
10	SiH ₄ PH ₃ /H ₂ = 10ppm	110 55	PH ₃ /SiH ₄ = 5ppm	0.05	8.0	55	2364	26
	SiH ₄ NO	110 220	SiH ₄ /NO = $\frac{1}{2}$	0.05	8.0	55		
11	SiH ₄ CH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ = 100ppm	110 220 110	SiH ₄ /CH ₄ = $\frac{1}{2}$ B ₂ H ₆ /SiH ₄ = 100ppm	0.05	8.0	70	1786	25
	SiH ₄ N ₂ PH ₃ /H ₂ = 100ppm	110 220 110	SiH ₄ /N ₂ = $\frac{1}{2}$ PH ₃ /SiH ₄ = 100ppm	0.05	8.0	70		

実施例 12

第 1 表に示す層形成条件で層形成した電子写真用光受容部材（即ち、第 1 層を超薄膜積層構造とした電子写真用光受容部材）と、第 5 表に示す層形成条件で層形成した電子写真用光受容部材（即ち、第 1 層を単層構造とした電子写真用光受容部材）とにおいて、夫々の第 1 層の層形成条件のうちの B₂H₆ ガスの量のみを種々に変化させて、夫々の場合における帯電能の比較を行なった。但し、帯電能の測定は、夫々の電子写真用光受容部材を ⊕ 7.5 KV で 0.15 秒間コロナ帯電を行い、0.2 秒後に振動容量型の表面電位で測定した。

その結果を、第 4 図に示す。該図から明らかごとく、第 1 層を超薄膜積層構造とした電子写真用光受容部材（図中—・—・— で表わす。）の方が、第 1 層を単層構造とした電子写真用光受容部材（図中—○—○— で表わす。）よりも、B₂H₆ の量が低濃度の領域から高い帯電能を示し、同じ B₂H₆ 濃度では、より高い帯電能を示すことが判明した。

第 5 表

層構成	使用ガス	流量 (SCCM)	流量比	放電電力 (W/cm ²)	層形成速度 (Å/sec)	一層の層厚 (Å)	くり返し 回数	層厚 (μ)
第1層	SiH ₄ B ₂ H ₆ /H ₂ NO H ₂	110 55 8 360	B ₂ H ₆ /SiH ₄ /	0.05	8			3
第2層	SiH ₄ H ₂	360 360		0.23	23			22
第3層	SiH ₄ CH ₄	10 600		0.10	2.3			0.5

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の光受容部材の層構成の典型的な例を模式的に示した図である。第2図は、本発明の光受容部材を製造するための装置の典型的な実施例を模式的に示す図であり、(A)図は横断面略図、(B)図は縦断面略図、(C)図は(A)図の部分拡大図である。第3図は、本発明の光受容部材を製造するための装置の他の実施例を模式的に示す図であり、(A)図は横断面略図、(B)図は縦断面略図である。第4(A)、(B)図は、超薄膜積層構造層におけるエネルギーバンドの説明図である。第5図は、B₂H₆ガスの導入量と、帯電能の関係を表わした図であり、縦軸は表面電位(V)、横軸はSiH₄ガスに対するB₂H₆ガスの割合(ppm)を示している。

第1図について、

101…支持体、102…電荷注入阻止層、103…感光層、104…表面層、105…長波長吸収層を兼ねた電荷注入阻止層、106…長波長吸収層

第2、3図について、

201…ドラム、202…回転機構、203…加熱用ヒーター、204…カソード電極、205…高周波電源、206、207…磚子、208…排気装置、209、210、238、239…排気バルブ、211、212…真空計、213、214…仕切板、215、216…原料ガス供給管、217～225、227～235…原料ガスポンプ、217a～225a、227a～235a…バルブ、217b～225b、227b～235b…ガス圧力レギュレーター、217c～225c、227c～235c…流入バルブ、217d～225d、227d～235d…マスフローコントローラー、217e～225e、227e～235e…流出バルブ、236、237…排気口

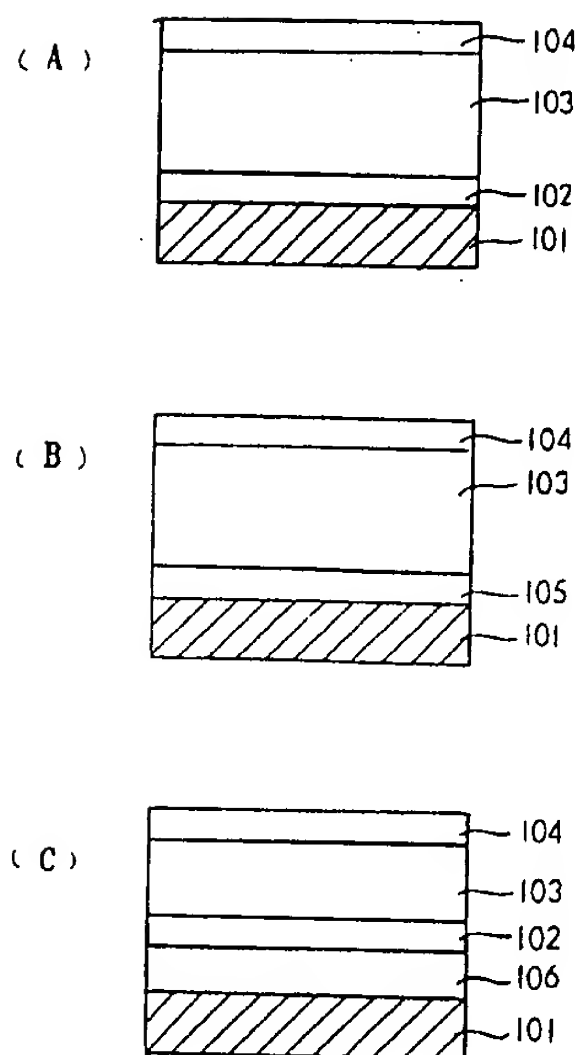
特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 荻上豊規

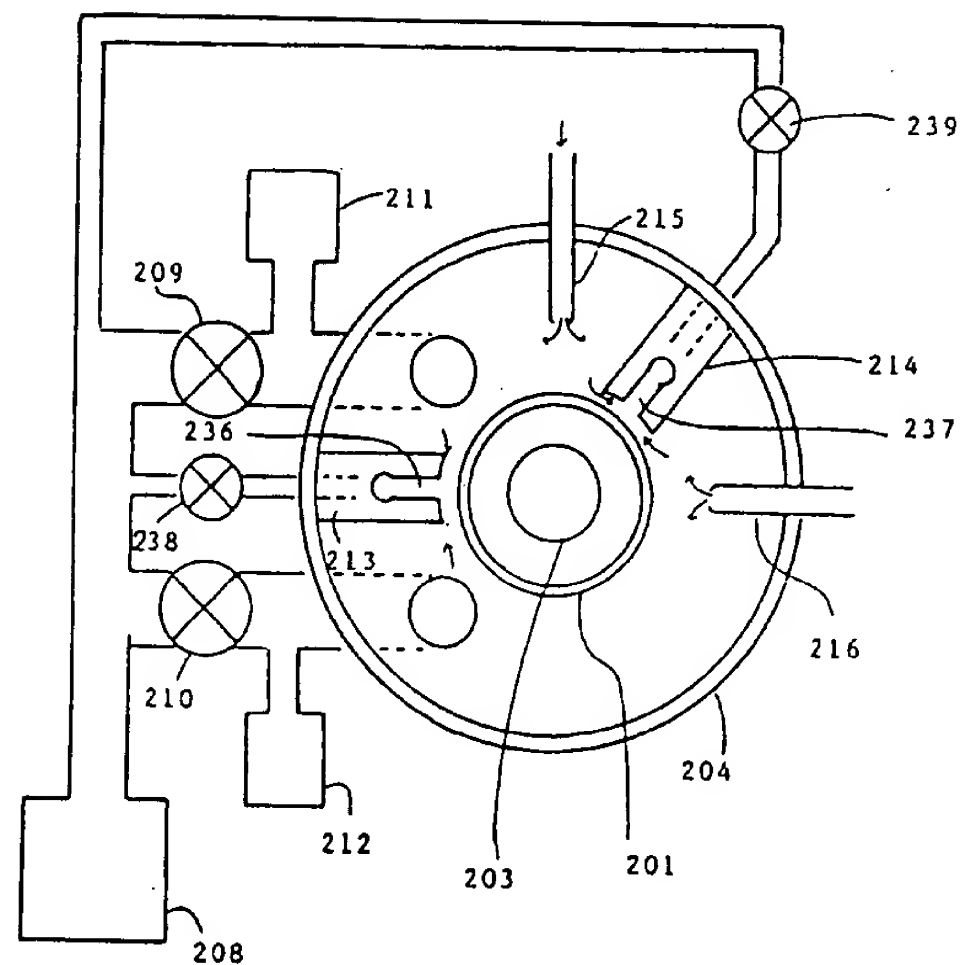


第 1 図

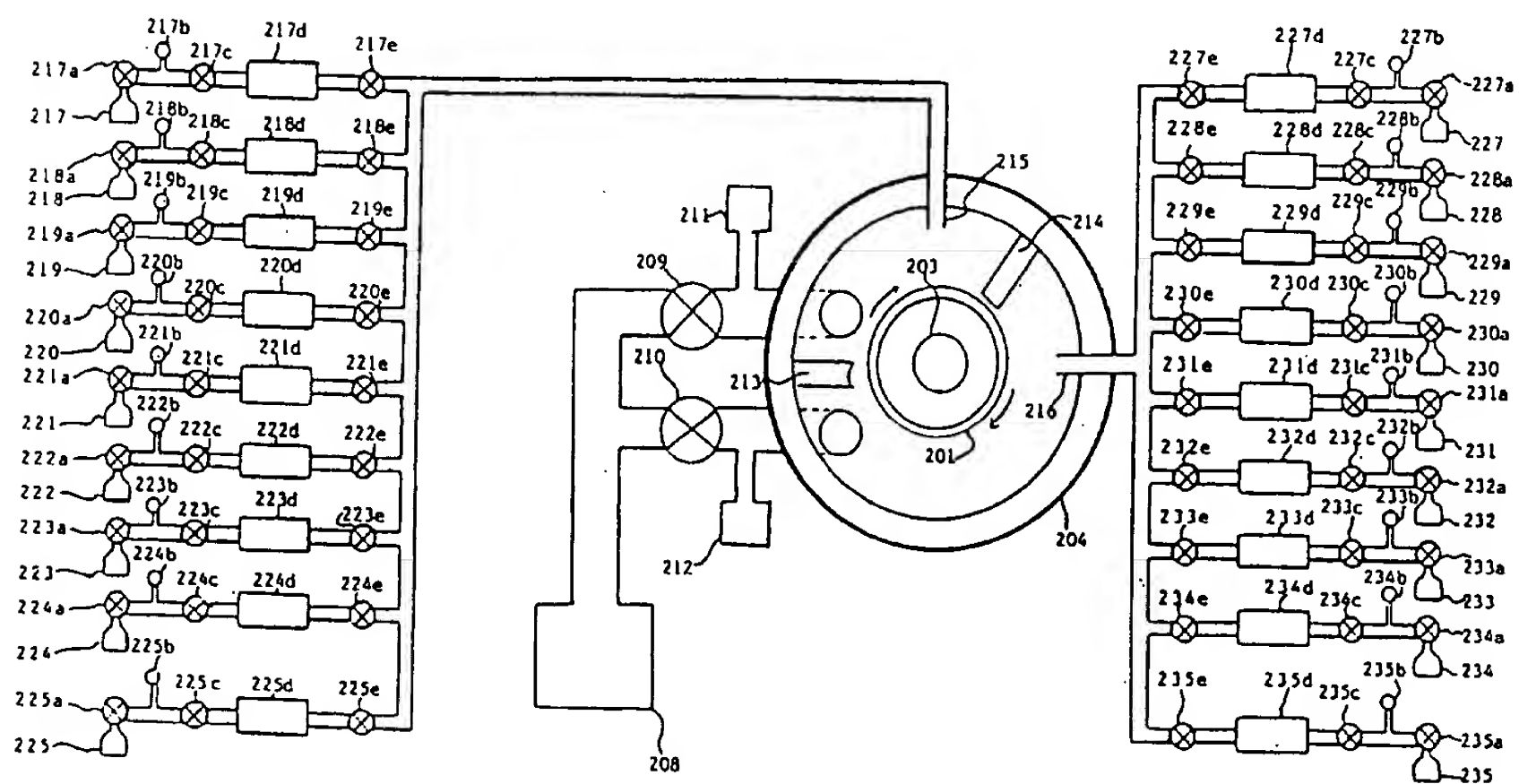
図面の浄書(内容に変更なし)



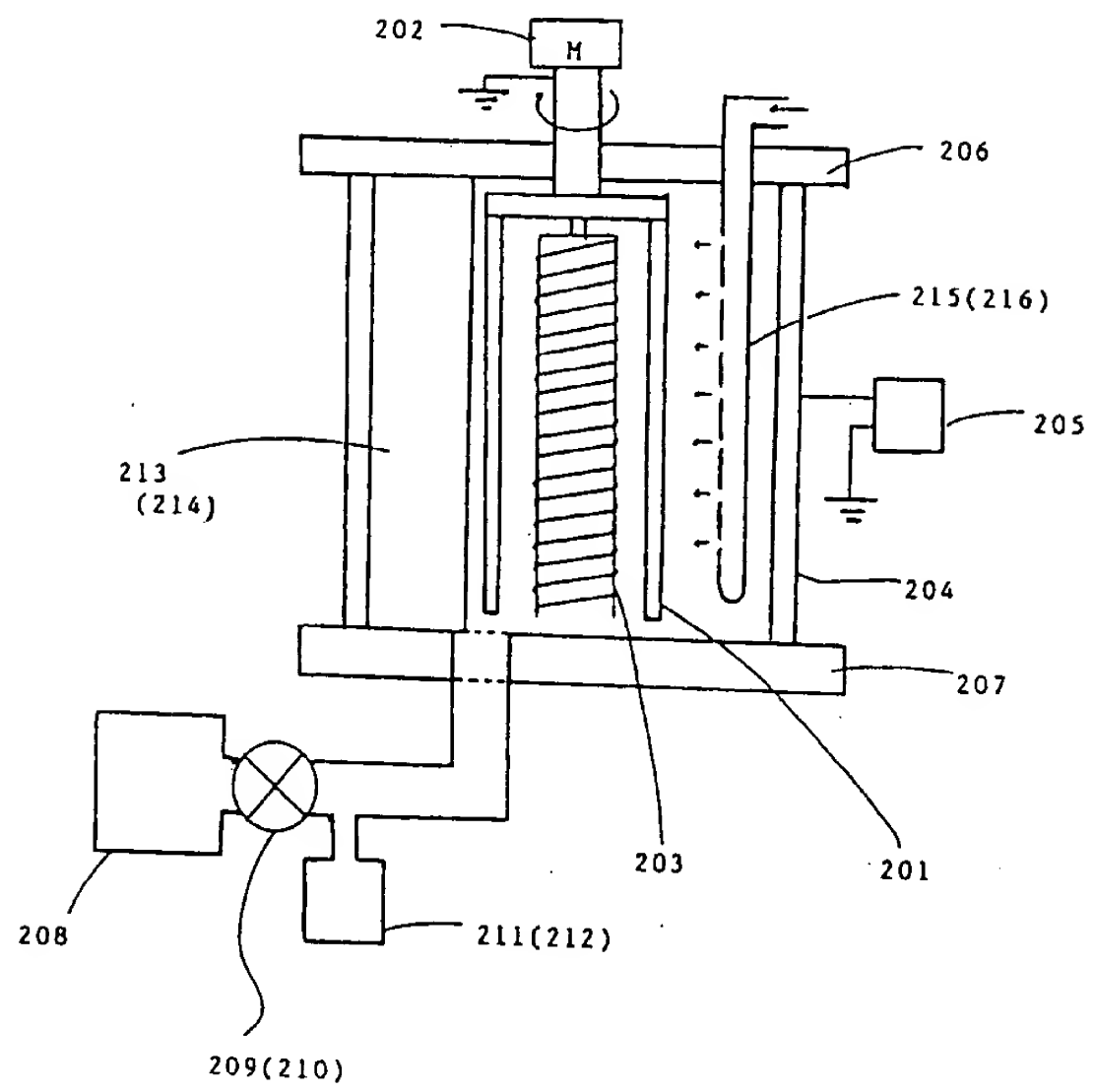
第 3(A) 図



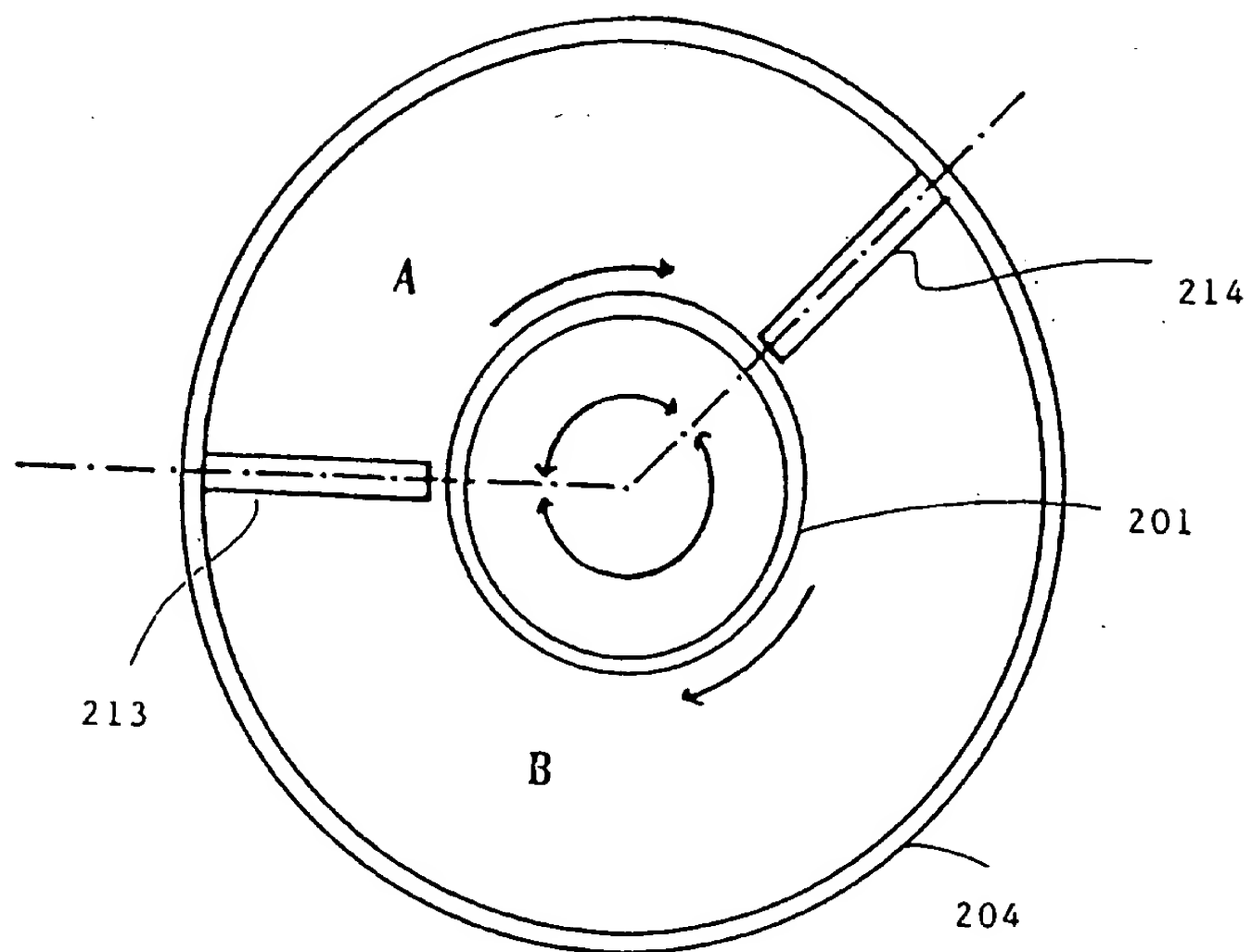
第 2(A) 図



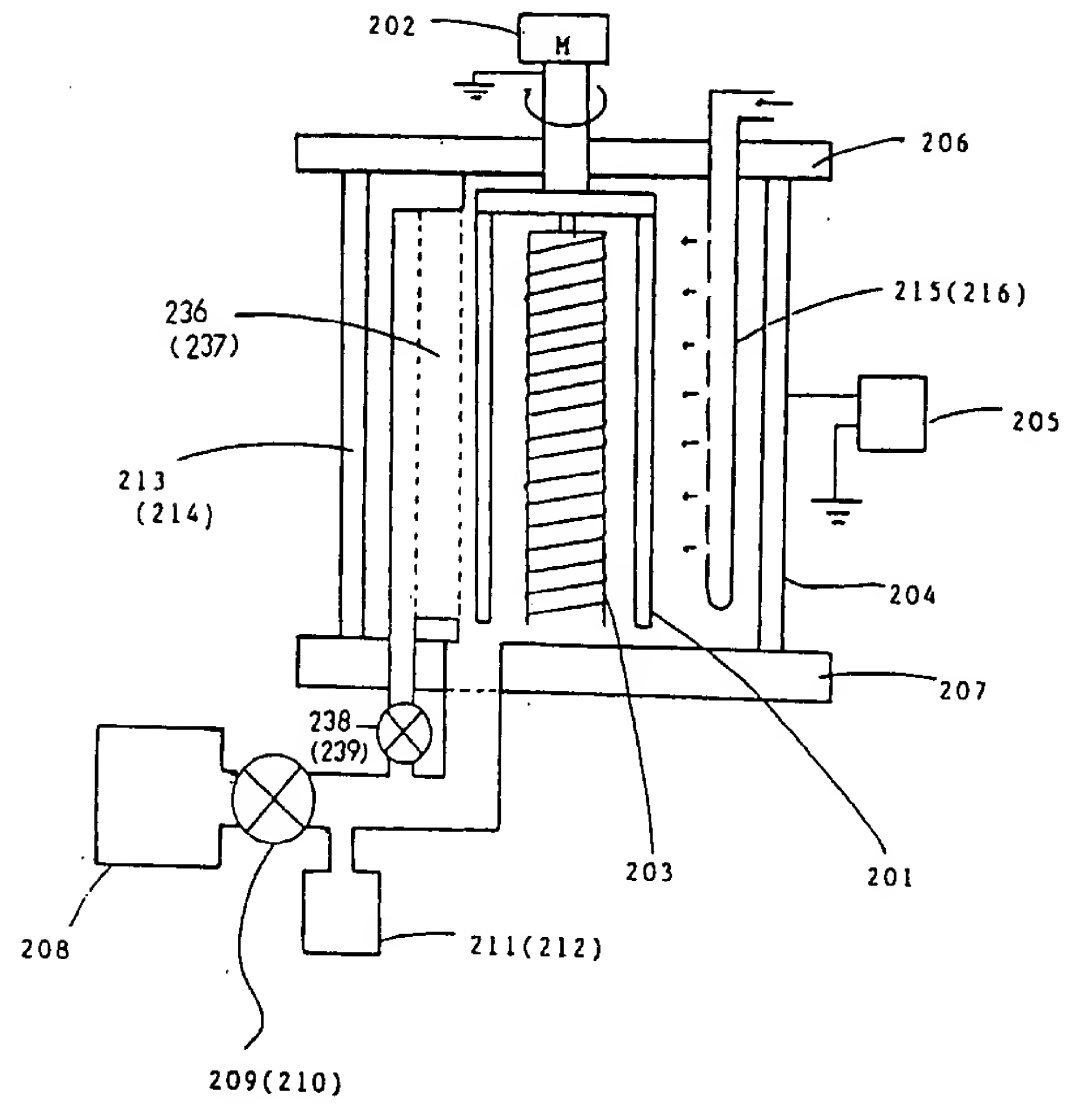
第2(B) 図



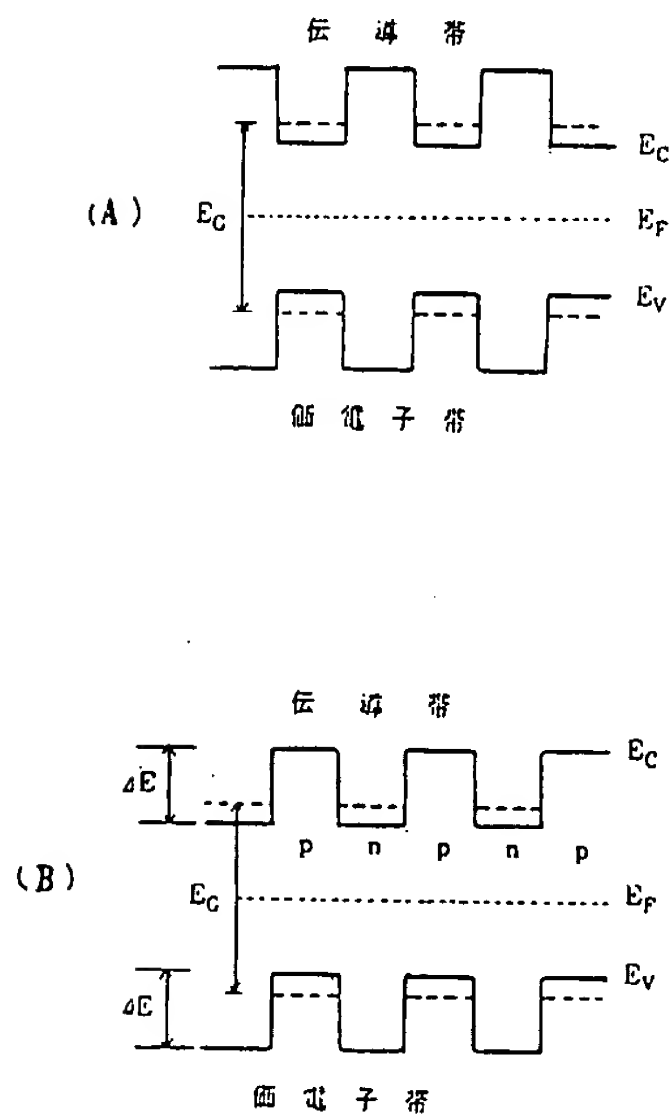
第2(C) 図



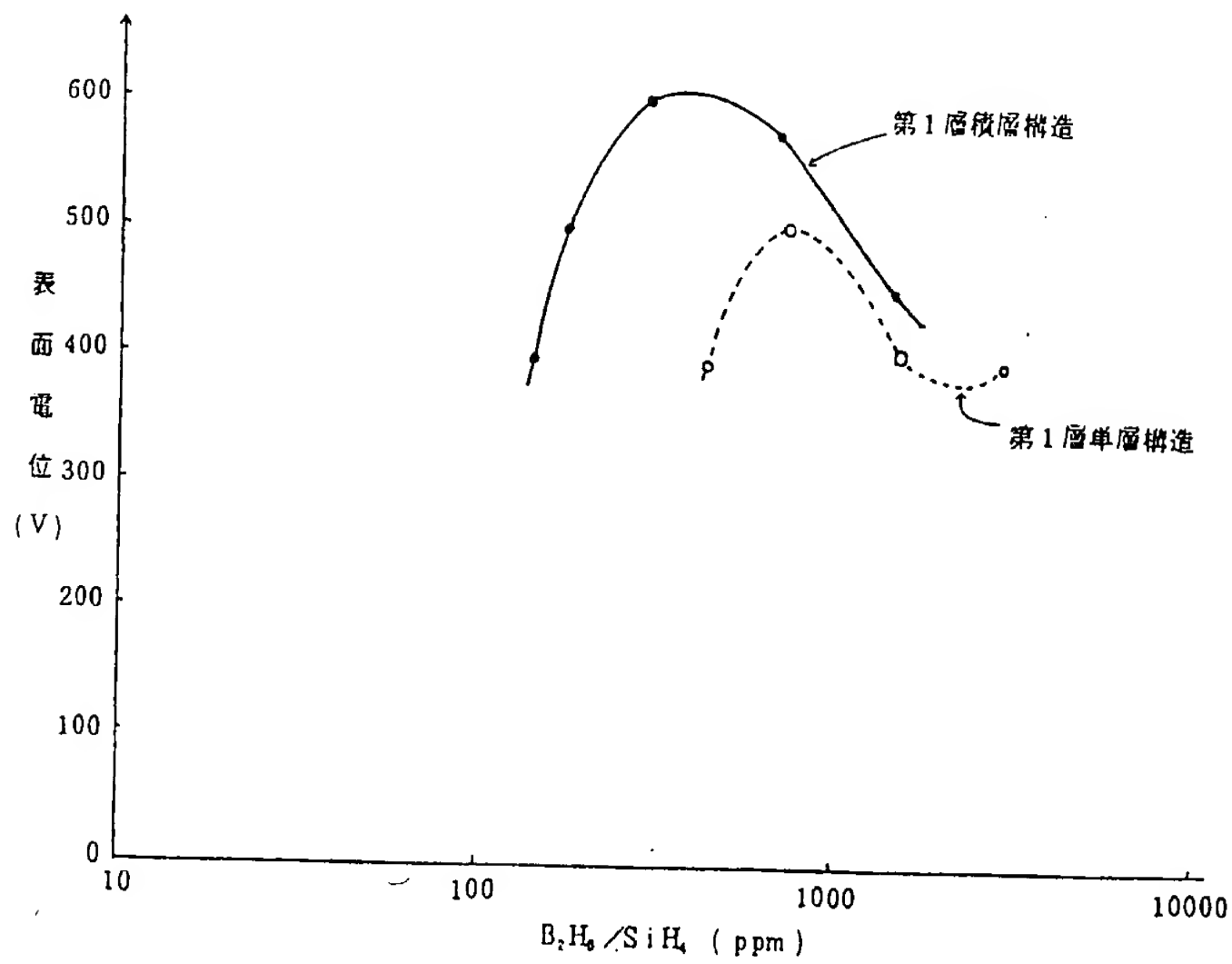
第 3(B) 図



第 4 図



第 5 図



手 続 補 正 書 (方式)

昭和61年3月11日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第8772号

2. 発明の名称

超薄膜積層構造層を有する光受容
部材及びその製造装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

名 称 (100) キヤノン株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区麹町3丁目12番地6
麹町グリーンビル

電話 (261) 9636

氏 名 弁護士(9114) 荻 上 登 規



5. 補正命令の日付

自 宛

6. 補正の対象

明細書および図面

7. 補正の内容

願書に最初に添付した明細書及び
図面の浄書・別紙のとおり(内容に
変更なし)

特許庁

Routing list for The Wall Street journal

Date of issue: 4/4/2001 n66 4/3/2001

Today's date: 4/4/2001

1. Rhoda Miller
2. LIBRARY

Please pass this issue on within 3 days. Cross out your name after reading, or pass on unread.

Routing list for Chicago daily law bulletin

Date of issue: 4/4/2001 v147,n65

Today's date: 4/4/2001

1. Heffner
2. Lane
3. Rolla
4. LIBRARY

Please pass this issue on within 3 days. Cross out your name after reading, or pass on unread.